

Experimentelle Studien
über die Spezifität
des Lumineszenzverfahrens
zur Feststellung von Blutspuren

von
Hans Walz
aus Erlangen

1968

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin und Kriminalistik
der Universität Erlangen-Nürnberg
Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Weinig

EXPERIMENTELLE STUDIEN ÜBER DIE SPEZIFITÄT DES LUMINESZENZ-
VERFAHRENS ZUR FESTSTELLUNG VON BLUTSPUREN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Friedrich-Alexander-Universität
zu
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt
von

Hans Walz
aus
Erlangen

19  69

I. EINLEITUNG

Zum Aufgabenbereich der gerichtlichen Medizin gehört der Nachweis von Blutspuren. In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Methoden entwickelt, welche die Feststellung von Blut, selbst in geringer Menge in angetrockneten Flecken ermöglichen. Man unterscheidet sie in Vor- und Beweisproben. Ersteren haben den Vorzug, daß sie im allgemeinen sehr empfindlich auf Blut reagieren und sich auch ohne größere Sachkenntnis und ohne wesentlichen Aufwand vornehmen lassen, wie beispielsweise die Wasserstoffperoxyd- und Benzidinprobe. Ihr Nachteil liegt in der Unspezifität. Dagegen setzt die Durchführung von Beweisproben meist das Vorhandensein größerer Spurenmengen oder besondere apparative Einrichtungen und vor allem spezielle Erfahrungen auf dem Gebiet der Blutspurenkunde voraus. In der forensischen Praxis haben sich einige Methoden inzwischen so bewährt, daß ein dringender Bedarf an neuen Bestimmungsverfahren von Blut nicht besteht. Schwierigkeiten bereitet erfahrungsgemäß lediglich noch die Auffindung kleinster Spuren, insbesondere wenn versucht wurde, Blutflecken bis zur Unkenntlichkeit zu entfernen. Auch das Gesamtspurenbild auf größeren Flächen, z. B. am Tatort, das ein wichtiges Glied in der Kette des Sachbeweises zur Rekonstruktion eines Tatherganges darstellt, läßt sich mit den gebräuchlichen Untersuchungsverfahren nur in groben Zügen und nur in mühevoller Kleinarbeit erfassen.

1937 teilte SPECHT eine Methode mit, von der man sich eine wesentliche Erleichterung bei der Blutspurensuche erhoffen konnte. Es handelte sich um die Ausnutzung des von LOMMEL sowie GLEU und PFANNENSTIEL beobachteten Phänomens der Chemilumineszenz

von 3-Amino-phthalsäurehydrazid (Luminol), insbesondere nach Zusatz von Blut. Specht verwendete Luminol in sodaalkalischer Lösung; das Reagens hatte folgende Zusammensetzung:

0,1 g Luminol

5 g Soda

15 ccm 30 %iges Wasserstoffperoxyd
aufgefüllt mit Aqua dest. auf 100 ml

Die zu untersuchenden Objekte wurden mit der Lösung besprüht. Dabei leuchteten Blutspuren auf. Je älter die Flecken sind, desto intensiver ist die Lichtausbeute. SPECHT nahm an, daß dies eine Folge der Abspaltung des Hämins aus Hämoglobin während der Spurenalterung sei. Er hielt das Verfahren nicht für streng spezifisch, denn bei seinen Versuchen riefen auch starke Oxydationsmittel, wie Hypochlorit, Ferricyanid, Braunstein, kolloidales Blei, Osmiumtetroxyd und Goldchlorid eine im Vergleich zu Blut allerdings nur schwache Chemilumineszenz hervor. Keine Reaktion trat mit Sperma, Speichel, Harn, Kot, Eiter und anderen Körperflüssigkeiten, Milch, Kaffeeflecken, Stärke, Gelee, verschimmeltem Brot, anorganischen und organischen Farbstoffen (Eosin, Sudanrot, Scharlachrot usw.), Tapeten, Textilien, Leder, Haut, Öle, gefärbten Wachsen (z. B. Schuhcreme), Gesteinsproben, Holz, Metallproben, Gras, Laub und Rost auf.

KOZLOWSKY gelangt in einer im Jahre 1938 veröffentlichten Arbeit zu dem Ergebnis, daß sich die von SPECHT angegebene Methode für den Blutnachweis nicht eignet, weil sie nicht spezifisch sei. KRAUL und MEYER bestätigen dies 1941, indem sie bei Bleiweiß ein ebenso helles Lauchten bemerkten wie bei Blut.

Nach Untersuchungen von BANDOW (1950) erzeugen bei Luminol erst 200 bis 300 reagierende Moleküle ein Lichtquant. Seiner Ansicht nach ist es daher unsicher, ob das Leuchten durch Hämin verursacht wird, oder ob irgendeine andere Nebenreaktion stattfindet.

Später wurde noch festgestellt, daß Nervengifte, wie Sarin, Tabun, DFP, aber auch Insektizide aus der Gruppe der Organphosphorverbindungen mit Hilfe der blauen Chemilumineszenz des Luminols nachgewiesen werden können (GOLDENSON; WEBER, HUIČ und MRAZOVIC; WEBER und MATKOVIČ). Dabei soll sich die maximale Intensität der Lumineszenz linear mit der Giftkonzentration erhöhen. WEBER und MATKOVIČ prüften 1965 die Wirkung von Halogeniden auf die Chemilumineszenz des Luminols, hervorgerufen durch das Schädlingsbekämpfungsmittel "Dipterex". Danach erhöhen Halogenide (KCl, KBr und KI) in geringer Konzentration die maximale Leuchtintensität, während bei größerer Konzentration von KBr und KI eine Inhibitorwirkung eintritt. Das Kaliumrhodanid wirkt im gleichen Sinn.

SCHWERD berichtet in seiner Monographie: "Der rote Blutfarbstoff und seine wichtigsten Derivate" über eine positive Reaktion der Leuchtprobe bei Brennesseln.

Als Begründung führen einige Untersucher, die das Lumineszenzverfahren zum Blutnachweis ablehnen, die Unspezifität der Methode an. Außerdem findet sich in manchen Lehrbüchern der Hinweis, die Probe habe die Bestimmung weiterer Individualmerkmale in Blutspuren auf. Nach MUELLER zerstört die Probe den Blutfarbstoff jedoch nicht, so daß die Spur, bzw. der Blutfleck jeder weiteren Untersuchung zugeführt werden kann. WEHRSCHÜTZ und PREIDLER bestätigen dies in einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1963. Sie konnten bei mit Luminol besprühten Blutflecken alle weiteren Un-

tersuchungen zur Bestimmung des Blutes durchführen, bemerkten nur manchmal gegenüber unbehandelten, sonst gleichen Blutflecken eine geringe Abschwächung der Reaktionen.

Im Hinblick auf die Spezifität der Probe machte SCHWERD darauf aufmerksam, daß mit unspezifischen Reaktionen in Räumen, an Bekleidungsstücken und Gegenständen des täglichen Gebrauchs im Haushalt, nach seiner Erfahrung nicht zu rechnen ist. Vorsicht sei lediglich in Räumen, in denen Chemikalien, besonders starke Oxydationsmittel vorhanden sind, geboten, denn viele Chemikalien zeigten ein Lumineszenz.

In der vorliegenden Arbeit sind weitere Untersuchungen über die Spezifität der Leuchtprobe vorgenommen worden. Außerdem wurde versucht, die Charakteristika des gesamten "Leuchtbildes" zu erfassen, weil sich in der Praxis gezeigt hat, daß zwischen dem Aufleuchten von Blut und anderen Stoffen gewisse Unterschiede bestehen.

Es wurden folgende wasserlösliche Substanzen untersucht:

Ammonmolybdat	Kleesalz
Blut	Kobalt(II)-acetat
Cadmiumsulfat	Kupfer(II)-chlorid
Chromacetat	Lithiumhydroxyd
Eisen(II)-sulfat	Magnesiumsulfat
Ferriammonsulfat	Mangannitrat
Jodkali	Nickel(II)-sulfat
Kaliumbromid	Quecksilberbromid
Kaliumchlorid	Seignettesalz
Kaliumchromat	Zinkchlorid
Kaliumferrocyanid	verschiedene Waschmittel

II. EIGENE UNTERSUCHUNGEN

1. Die Meßapparatur

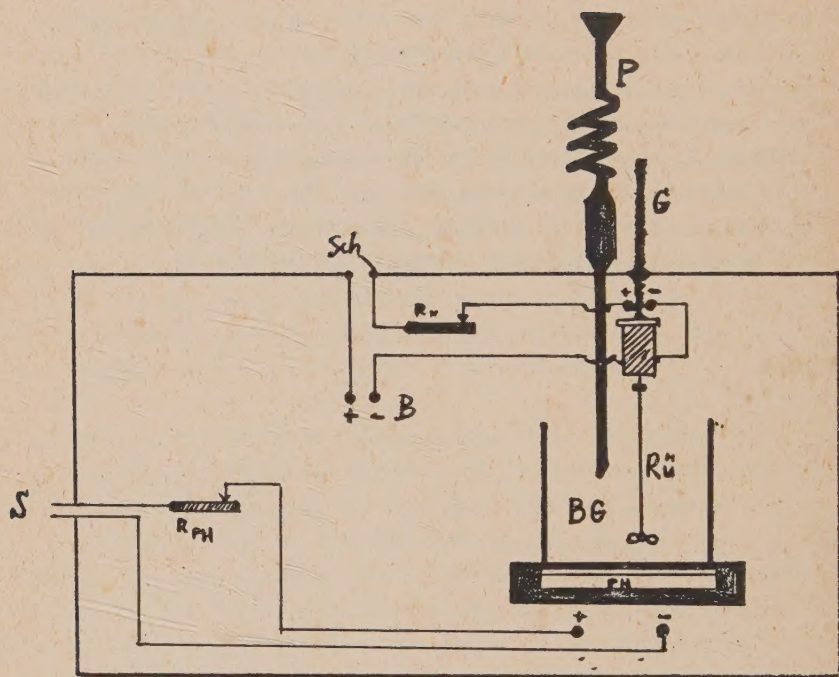
Die Messung und Registrierung der Chemilumineszenz folgt im Prinzip der von DRAWERT angegebenen Methodik. In einem lichtdicht verschließbaren Kasten mit den Innenmaßen 30 x 30 x 30 cm befindet sich eine Photozelle vom Typ Lange S 60. Ihr Durchmesser entspricht dem eines Becherglases mit einem Fassungsvermögen von 100 ml. Die Registrierung der Chemilumineszenz erfolgt durch einen Kompensationsschreiber vom Typ Speedomax G. Der Papiervorschub beträgt 13 mm/min. Der Schreiber ist über einen Regelwiderstand mit der Photozelle verbunden.

Um ein absolut lichtdichtes Einbringen der Reagenzlösung in die zu untersuchende Flüssigkeit zu erreichen, wurde eine spezielle Einfüllpipette konstruiert. Sie hat eine Länge von insgesamt 40 cm. Ihre untere Hälfte befindet sich im Inneren der Meßapparatur; die Spitze ragt knapp in das Becherglas. Vor der Durchführung durch das Gehäuse ist die Pipette kolbenförmig (Fassungsvermögen 10 ml) erweitert. Über dem Kolben liegen drei mittelsteil abfallende Windungen, an die sich ein Einfüllstutzen anschließt. Die Oberfläche der Pipette ist schwarz lackiert. Dadurch konnte das Eindringen von Außenlicht durch die Pipette und eine Beeinflussung der Meßergebnisse vermieden werden. Das Reagens wurde mit einer 10 ml-Stabpipette in den Einfüllstutzen eingefüllt, so daß eine gleichbleibende Einfüllgeschwindigkeit gewährleistet war.

Das gesamte Rührwerk liegt innerhalb des Gehäuses. Der etwa 6 cm lange Glasrührer ist durch eine Metallhülse mit einem Elektro-

motor verbunden, der von einer 4,5 Volt-Batterie angetrieben wird. Zur Befestigung des Motors dienen ein Gewindestab und ein Metallband, die nur eine senkrechte Verstellung des Motors zulassen. Nach Einbringen des Becherglases in das Gehäuse wird der Motor mit dem Rührer nach unten gedreht. So ließ sich stets eine gleiche Eintauchtiefe des Rührers in die Flüssigkeit einstellen. Eine konstante Rührgeschwindigkeit wird durch Vorschaltung eines Regelwiderstandes erreicht. Der Schalter zum Ein- und Ausschalten des Motors befindet sich, ebenso wie die Regelknöpfe für die Widerstände an der Oberseite des Gehäuses.

Schema der Meßapparatur



- | | | |
|----------|---|----------------------------------|
| PH | = | Photozelle |
| R_{PH} | = | Potentiometer für die Photozelle |
| BG | = | Becherglas (100 ml) |
| RÜ | = | Glasrührer |
| M | = | Motor |
| G | = | Gewindestab |
| R_M | = | Potentiometer für den Motor |
| B | = | Batterie |
| P | = | Pipette |
| Sch | = | Schalter für den Motor |
| S | = | Schreiberanschluß |

2. Das Ansetzen der Lösungen

a) Leuchtreagens

Das Reagens hat folgende Zusammensetzung:

0,1 g Luminol
5 g Natriumcarbonat
30 ml Wasserstoffperoxyd (30 %ig)
70 ml Aqua dest.

Die Reihenfolge, in der die verschiedenen Reagenzien zusammengegeben werden, ist an sich ohne Bedeutung. Es ist jedoch zu empfehlen, um eine Verklumpung des Natriumcarbonats zu vermeiden und möglichst schnell die charakteristische klare gelbliche Lösung zu erhalten, folgende Reihenfolge einzuhalten:

Zuerst das Natriumcarbonat in Aqua dest. vollständig lösen.
Dann das Luminol und zuletzt das Wasserstoffperoxyd zugeben.

Die fertige Lösung sollte 5 - 10 Minuten unter leichtem Aufschäumen gut geschüttelt werden. Bei den Versuchen ergab sich, daß sich mit dem Reagens nur bis ca. 1 1/2 Stunden nach Ansatz vergleichbare Ergebnisse erzielen lassen.

b) Lösung der zu untersuchenden Substanzen

Von den zu untersuchenden Substanzen wurden zunächst 50 mg in 10 ml Aqua dest. gelöst. Der Ansatz blieb einen Tag stehen und wurde dann mit Aqua dest. auf 100 ml aufgefüllt. Diese "Stamm-lösung" ist in den folgenden Tabellen als "Verdünnung 1" be-

zeichnet und diente zur Herstellung der weiteren Verdünnungen.

Bei Blut wurde wie folgt verfahren: 50 mg angetrocknetes frisches Leichenblut in 100 ml Aqua dest. gelöst gelangten frühestens nach 1 - 2 Tagen zur Untersuchung.

3. Untersuchungsgang

40 ml der zu untersuchenden Lösung wurden in das 100 ml Becherglas gefüllt, das Becherglas auf die Photozelle gestellt und der Rührer nach unten gedreht. Nunmehr konnte das Gehäuse verschlossen und der Motor des Rührwerks sowie der des Kompensations-schreibers in Gang gesetzt werden. Um gleichmäßige Meßergebnisse zu erzielen, war es notwendig, den Schreiber 1/2 Stunde vor Versuchsbeginn einzuschalten. Die Zugabe der Leuchtreakagenzien (jeweils 10 ml) erfolgte mit Hilfe der oben beschriebenen Pipette; die Einlaufzeit betrug ca. 15 sec.

4. Ergebnisse

Die Versuche wurden für jede Substanz in jeweils 3 Verdünnungen durchgeführt, und zwar:

Verdünnung 1	(Stammlösung: 50 mg/100 ml Aqua dest.)
Verdünnung 1 : 10	der Stammlösung (5 mg/100 ml)
Verdünnung 1 : 100	der Stammlösung (0,5 mg/100 ml)

Die Auswertung der Kurven, die sich bei der Aufzeichnung der Chemilumineszenz ergaben, erfolgte in folgender Weise:

a) Messung der Intensität des Leuchtens, d. h. des maximalen

Stabilitätskoeffizient λ mm. Dieser Wert trägt die Bezeichnung h .

- b) Feststellung der Zeit bis zum Erreichen des Intensitätsmaximums. Diese "Anstiegszeit" wurde mit a bezeichnet.
- c) Feststellung der Zeit, in der die Leuchtstärke auf die Hälfte des Maximumwertes abgenommen ist; Bezeichnung mit b . Die Zeit bis zum Abgang auf $1/2$ Intensitätsmaximum als "Charakteristikum" wurde gewählt, weil sich die Leuchtstärke infolge Trägheit der Photovolt. nach stärkerer Belichtung im letzten Drittel verzögert auf 0 einstellt.

Qualitative Befunde stellen relative Abstände dar. Ihre Auswertung erfolgte durch Vergleich.

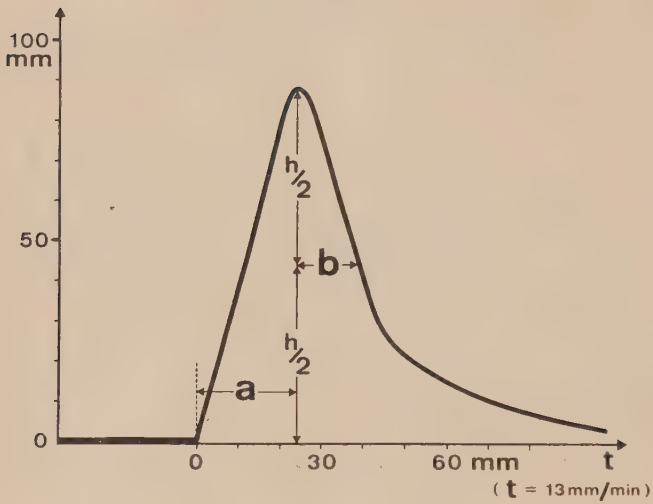


Abb. 2: Die zur Charakterisierung des Kurvenverlaufes der Chemilumineszenz ausgewählten Kennwerte:

h = maximale Intensität

a = Anstiegszeit

b = Zeit bis zum Abklingen auf die Hälfte des Vollausschlages

Tabelle 1

Substanz (0,5 mg/100 ml Aqua dest.)	h	a	b
Kobalt(II)-acetat	> 250	< 1	> 400
Blut	> 250	< 1	2
Kupfer(II)-chlorid	106	2	5
Ferriammonsulfat	77	33	60
Eisen(II)-sulfat	44	8	43
Mangannitrat	20	1	2,5
Chromacetat	7	1	5
Kleesalz	13	7,5	> 400
Lithiumhydroxyd	-	-	-
Kaliumchromat	-	-	-
Nickel(II)-sulfat	-	-	-
Kaliumferrocyanid	-	-	-

Tabelle 2

Substanz (5 mg/100 ml Aqua dest.)	h	a	b
Kobalt(II)acetat	> 250	< 1	> 400
Blut	> 250	< 1	14
Kupfer(II)-chlorid	> 250	< 1	35
Ferriammonsulfat	172	12	17
Kleesalz	83	10	72
Eisen(II)-sulfat	62	6	7
Lithiumhydroxyd	31	< 1	4
Mangannitrat	26	4	10
Kaliumchromat	4	2,5	2
Chromacetat	ca. 56	> 400	> 400
Nickel(II)-sulfat	-	-	-
Kaliumferrocyanid	-	-	-

Tabelle 3

Substanz (50 mg/100 ml Aqua dest.)	h	a	b
Kobalt(II)-acetat	> 250	< 1	> 400
Blut	> 250	< 1	15
Kupfer(II)-chlorid	> 250	< 1	13
Eisen(II)-sulfat	173	< 1	1,5
Kleesalz	162	125	> 400
Kaliumchromat	204	< 1	2
Kaliumferrocyanid	104	2,5	4,5
Lithiumhydroxyd	82	< 1	1,5
Chromacetat	ca. 56	> 400	> 400
Mangannitrat	44	2,5	3,5
Ferriammonsulfat	41	3	6
Nickel(II)-sulfat	10	2,5	4,5

Tabelle 4

Waschmittel (50 mg/100 ml Aqua dest.)	h	a	b
"Tenn"	81	68	> 400
"Imi"	58	884	> 400
"Dor"	52	311	> 400
"Vim"	42	844	> 400
"Ajax"	21	309	> 400
"Henko"	20	249	> 400
"Qmo"	20	251	> 400

Tabelle 5 (Verdünnungsreihe mit Blut)

Verdünnung der Stammlösung (50 mg Blutpulver/100 ml Aqua dest.)			
	h	a	b
1 (Stammlösung)	ca. 5900	< 1	15
1 : 5	ca. 1700	< 1	7
1 : 10	ca. 900	< 1	4
1 : 50	ca. 750	< 1	2,5
1 : 100	ca. 615	< 1	2
1 : 250	ca. 370	< 1	2
1 : 500	128	< 1	2
1 : 1000	75	< 1	2
1 : 2000	58	< 1	2
1 : 4000	21	< 1	2,5
1 : 8000	17	< 1	2,5

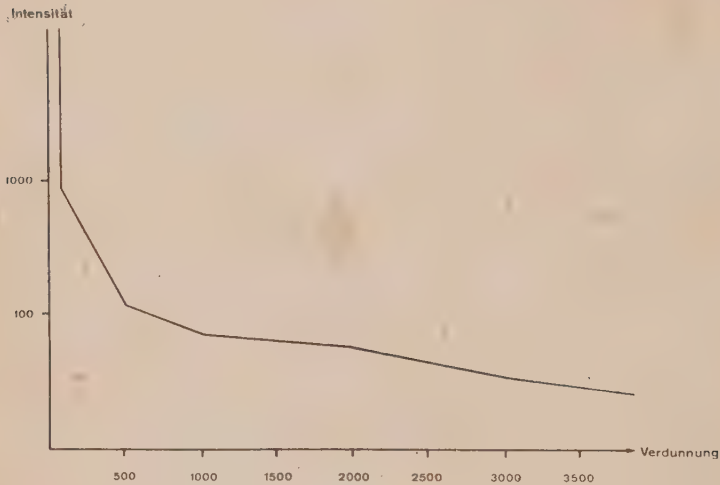


Abb. 3: Abhängigkeit der Intensität der Chemilumineszenz von der Blutverdünnung. Der Kurve liegen die Werte für h aus Tabelle 5 zugrunde, die bei Verdünnung der Blutstammlösung erhalten wurden. Die Leuchtintensität ist im logarithmischen Maßstab dargestellt.

5. Diskussion

Unter Berücksichtigung der bei den systematischen Untersuchungen erhobenen Befunde soll nunmehr dazu Stellung genommen werden, bei welchen von den geprüften Substanzen mit einer positiven Leuchtreaktion zu rechnen ist und ob Unterschiede zur Chemilumineszenz des Blutes vorhanden sind.

Von den ausgewählten Verbindungen leuchteten folgende selbst in konzentrierter wässriger Lösung nicht:

Ammonchlorid, Ammonmolybdat, Cadmiumsulfat, Kaliumbromid, Kaliumchlorid, Kaliumjodid, Magnesiumsulfat, Quecksilberbromid, Seignettesalz und Zinkchlorid; ferner die Feinwaschmittel Nylweiß, Rei, Sanso, Sunil und Tanginon.

Eine positive Leuchtprobe ergaben außer Blut noch Chromacetat, Eisen(II)-sulfat, Ferriammonsulfat, Kaliumchromat, Kaliumferrocyanid, Kleesalz, Kobalt(II)-acetat, Kupfer(II)-chlorid, Lithiumhydroxyd, Mangan(II)-nitrat, Nickel(II)-sulfat sowie die Grobwasch- und Reinigungsmittel Ajax, Dor, Henko, Imi, Omo, Tenn und Vim.

Stärker als Blut leuchteten Kobalt(II)-acetat und Kupfer(II)-chlorid; letzteres jedoch nur in verdünnter wässriger Lösung (5 mg/100 ml), bei höherer Konzentration bildete sich nach Zugabe der Leuchtreakzien ein dunkelgefärbter Niederschlag. In stärkerer Verdünnung war das Leuchten von Kupfer(II)-chlorid schwächer als das von Blut.

Vergleicht man die Ergebnisse der durch photometrische Messung

gewonnenen Leuchtkurven gleicher Substanzkonzentrationen der wäßrigen Lösungen miteinander, so ergeben sich Unterschiede im Leuchtbild. Es kommen Abweichungen in der Zeit vor, bis die größte Helligkeit erreicht wird, in der Höhe des Intensitätsmaximums und in der Zeitdauer, in der das maximale Aufleuchten wieder bis zur Hälfte abgeklungen ist. Das Abklingen bis zum halben Intensitätsmaximum wurde wegen der Trägheit der Photozelle nach stärkerer Belichtung gewählt (siehe Abb. 2).

Bei niedrigen Konzentrationen (Tabelle 1) trat das stärkste Leuchten bei Kobalt(II)-acetat auf. Es wurde in der Folge Blut, Kupfer(II)-chlorid, Ferriammonsulfat, Eisen(II)-sulfat, Mangan(II)-nitrat, Kleesalz und Chromacetat zunehmend schwächer. Kaliumchromat, Kaliumferrocyanid, Lithiumhydroxyd und Nickel(II)-sulfat leuchteten nicht. Die kürzesten Anstiegszeiten wiesen Kobalt(II)-acetat und Blut auf, etwas länger waren sie bei Mangan(II)-nitrat, Kupferchlorid, Kleesalz und Chromacetat, noch länger bei Eisen(II)-sulfat und Ferriammonsulfat. Die Zeit bis zum Abfall auf das halbe Intensitätsmaximum erwies sich nur bei Blut und Mangannitrat als sehr kurz, bei Kupferchlorid und Chromacetat betrug sie etwa das doppelte, bei Eisen(II)-sulfat ca. das 20-fache und bei Ferriammonsulfat das 30-fache. Mit Lösungen von Kobalt(II)-acetat und Kleesalz war ein sehr langes Nachleuchten festzustellen. Das Leuchten des Blutes unterschied sich somit grundsätzlich vom Leuchtbild der übrigen Verbindungen durch die drei gewählten Kennwerte (h, a oder b).

Lagen die Stoffe in höherer Konzentration vor (Tabelle 2), dann leuchteten nur Nickel(II)-sulfat und Kaliumferrocyanid nicht. Die größte Helligkeit konnte wiederum bei Kobalt(II)-acetat beobachtet werden, an zweiter Stelle folgte Kupfer(II)-chlorid, schließlich

nach abnehmender Intensität geordnet: Blut, Ferriammonsulfat, Kleesalz, Eisen(II)-sulfat, Chromacetat, Mangan(II)-nitrat, Lithiumhydroxyd und Kaliumchromat. Sehr schnell erreichten Kobalt(II)-acetat, Blut, Kupfer(II)-chlorid und Lithiumhydroxyd das Intensitätsmaximum. Bei Kaliumchromat dauerte der Anstieg länger, noch länger bei Mangan(II)-nitrat, Eisen(II)-sulfat, Kleesalz, Ferriammonsulfat und letztlich Chromacetat, bei dem sich das volle Leuchten erst nach 43 Minuten entwickelt hatte. Den schnellsten Rückgang konnte man bei Kaliumchromat registrieren, in zunehmender Zeit folgten Blut gemeinsam mit Lithiumhydroxyd, dann kamen Eisen(II)-sulfat, Mangan(II)-nitrat, Ferriammonsulfat, Kupfer(II)-chlorid und Kleesalz. Während bei Kobalt(II)-acetat und Chromacetat auf längere Sicht kein Rückgang der Helligkeit zu bemerken war. Die Charakteristika des Leuchtbildes sind bei mittlerer Verdünnung der geprüften Stoffe für Chromacetat, Eisen(II)-sulfat, Ferriammonsulfat, Kaliumchromat, Kleesalz, Kupfer(II)-chlorid, Kobalt(II)-acetat und Mangan(II)-nitrat im Vergleich zu Blut völlig abweichend. Lithiumhydroxyd läßt sich von Blut durch seine 225 mal größere Helligkeit unterscheiden.

In hohen Konzentrationen (Tabelle 3) war die Leuchtprobe auch mit Nickel(II)-sulfat und Kaliumferrocyanid positiv. Die Substanzen ließen sich in folgende Reihe abnehmender Helligkeit ordnen: Kobalt(II)-acetat, Blut, Kupfer(II)-chlorid, Eisen(II)-sulfat, Kleesalz, Kaliumchromat, Kaliumferrocyanid, Lithiumhydroxyd, Chromacetat, Mangan(II)-nitrat, Ferriammonsulfat und Nickel(II)-sulfat. Einen schnellen Anstieg (a) zeigten Kobalt(II)-nitrat, Blut, Kupfer(II)-chlorid, Kaliumchromat, Eisen(II)-sulfat und Lithiumhydroxyd. Auffallend war das rasche Abklingen des Leuchtens (b) aller Verbindungen, insbesondere von Kupfer(II)-chlorid, Eisen(II)-sulfat und Kaliumchromat. Eine Ausnahme stellten

nur Kobalt(II)-acetat, Blut und Kleesalz dar.

Betrachtet man die Befunde, die bei niedrigen und höheren Konzentrationen, erhoben wurden, dann kann man sagen, daß bei diesen Verdünnungen Blut ein spezifisches Leuchtbild besitzt. Es ist charakterisiert durch ein sehr schnelles Ansteigen der Helligkeit, durch ein hohes Intensitätsmaximum und durch eine schnelle Abnahme desselben. Bei konzentrierten Blutspuren treten dagegen Schwierigkeiten in der Beurteilung auf, weil sich das Abklingen der Chemilumineszenz dann ähnlich wie bei Kobalt(II)-acetat verzögert. Blut und Kleesalz unterscheiden sich durch den Kennwert α (Anstiegszeit).

Liegen die Substanzen in unterschiedlichem Verdünnungsgrad vor, dann können ebenfalls Verwechslungen vorkommen. Beispielsweise entsprach das Leuchtbild der Stammlösung (50 mg/100 ml) von Lithiumhydroxyd ungefähr dem einer 1000-fach und das der Stammlösung von Eisen(II)-sulfat oder Kaliumchromat dem einer 500-fach höheren Blutverdünnung. Umgekehrt lagen die Verhältnisse bei Kobalt(II)-acetat. Ausgehend von der Stammlösung kam es zu ähnlichen Leuchtreaktionen bei 1 : 10 000-facher Verdünnung von Kobalt(II)-acetat und einer Blutverdünnung von 1 : 500..

Die oben genannten Schwierigkeiten ließen sich jedoch einfach beheben, wie die folgenden Versuche ergaben:

Beim Aufsprühen von Leuchtreaenz auf Filterpapier, das mit Blut, Kupfer(II)-chlorid, Kaliumchromat, Eisen(II)-sulfat und Kobalt(II)-acetat in wässriger Lösung getränkt war, verfärbten sich die Flecken mit Kupfer(II)-chlorid grünbraun, mit Kaliumchromat gelb-grünlich, mit Eisen(II)sulfat braun und Kobalt(II)-acetat

schwarz. Die Farbe von Blutspuren änderte sich nicht. Im ange-trockneten Zustand leuchtete nur Blut und Kobalt(II)acetat charakteristisch auf, während die Leuchtreaktion der übrigen Substanzen erheblich abgeschwächt oder aufgehoben war.

Von Interesse war schließlich noch die Frage, ob sich Blutspuren in Verunreinigungen mit anderen leuchtenden Substanzen erkennen lassen. Es kommen hier vor allem Waschmittel in Betracht, mit denen versucht wird, Blutflecken zu entfernen. Von den getesteten Reinigungsmitteln leuchteten nur die Grobwaschmittel. Ihr Leuchtbild zeichnete sich durch sehr langsames Ansteigen, geringe Intensität und langes Nachleuchten aus. Bei Mischung von Waschmitteln und Blut (das Blut lag in einer Verdünnung von 1 : 1000 der Stammlösung, die Waschmittel in der Stammlösung vor) ergab sich ein interessantes Phänomen; zuerst trat die charakteristische "Blutkurve" auf. Das Leuchten erlosch jedoch nicht völlig, sondern ging nach einer bei den einzelnen Waschmitteln verschiedenen langen Zeit (1 - 3 Minuten) in die Aufzeichnung der Kurve des jeweiligen Waschmittels über. Einen ähnlichen Effekt konnte man bei Mischungen von Blut und Substanzen, die ein von Blut stark abweichendes Leuchtbild hatten, beobachten. Bei Kobalt(II)-acetat, Kupfer(II)-chlorid, Kaliumchromat, Eisen(II)-sulfat und Lithiumhydroxyd vermischt mit Blutlösungen wurde nur eine additiv aus den Einzelkomponenten zusammengesetzte Leuchtkurve gemessen.

III. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden systematische Untersuchungen mit Blut und zahlreichen wasserlöslichen Verbindungen sowie mit Fein- und Grobwaschmitteln durchgeführt, um die Spezifität der Lumineszenzprobe zum Blutnachweis zu überprüfen, bzw. um zur Unterscheidung Charakteristika im Leuchtbild der Stoffe mit positiver Reaktion zu ermitteln. Eine eigens zusammengestellte Meßapparatur diente zur photometrischen Registrierung des Reaktionsablaufes. Zum Vergleich der gemessenen Leuchtkurven hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Kurvenverlauf mit drei Kennwerten - Anstiegszeit, Intensitätsmaximum und Zeit bis zum Abklingen auf die Hälfte des Vollausschlages - zu charakterisieren.

Keine Leuchtreaktion ergaben wäßrige Lösungen von Ammonchlorid, Ammonmolybdat, Cadmiumsulfat, Kaliumbromid, Kaliumchlorid, Kaliumjodid, Magnesiumsulfat, Quecksilberbromid, Seignettesalz, Zinkchlorid sowie die Feinwaschmittel Nylweiß, Rei, Saneo, Sunil und Tanginon.

Eine Chemilumineszenz ließ sich außer bei Blut noch mit Lösungen von Chromacetat, Eisen(II)-sulfat, Ferriammonsulfat, Kaliumchromat, Kaliumferrocyanid, Kleesalz, Kobalt(II)-acetat, Kupfer(II)-chlorid, Lithiumhydroxyd, Mangan(II)-nitrat, Nickel(II)-sulfat und mit den Grobwaschmitteln Ajax, Dor, Henko, Imi, Omo, Tenn und Vim erzeugen.

Bei gleichen Konzentrationen leuchteten Kobalt(II)-acetat und Kupfer(II)-chlorid (dieses allerdings nur bei einer Lösung von 5 mg/100 ml) stärker als Blut.

In Verdünnungen ≤ 5 mg/100 ml konnte ein spezifisches Leuchten von Blutspuren nachgewiesen werden. Kennzeichnend ist der sehr schnelle Anstieg zu großer Helligkeit und das rasche Abklingen der Reaktion.

Konzentriertere Blutflecken leuchten länger. Dadurch können Verwechslungen mit anderen positiv reagierenden Substanzen vorkommen. Sie lassen sich leicht dadurch vermeiden, daß sich diese Stoffe beim Besprühen mit dem Leuchtreagens verfärben.

IV. LITERATURVERZEICHNIS

BANDOW, F.:

Lumineszenz. Ergebnisse und Anwendungen in Physik, Chemie und Biologie.

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1950.

DECKER, H., und W. PETSCH:

Biacridyl und die sich von ihm ableitenden Radicale und Leuchtsalze, die Luzigenine.

J. prakt. Chem. 143, 211 (1935).

DRUCKREY, H., und R. RICHTER:

Zum Nachweis von Peroxyden mit Luminol.

Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 269, 158 (1941).

GLEU, K., und W. PETSCH:

Die Chemilumineszenz der Dimethyldiacridyliumsalze.

Angew. Chem. 48, 57 (1935).

GOLDENSON, J.:

Detection of nerve gases by chemiluminescence.

Analyt. Chem. 29, 877 (1957).

GUNDERMANN, K. D., und M. DRAWERT:

Apparat zur Messung der Lichtausbeute der Chemilumineszenz.

Chem. Ber. 95, 2018 (1962).

KOZLOWSKY, A.:

Über den Nachweis von Blutspuren mittels Luminol.

Dtsch. Z. gerichtl. Med. 29, 599 (1938).

KRAUL, R., H. H. MEYER und H. H. MEYER:

Ist der Nachweis von Blutspuren durch 3-Amino-phthalsäure-
hydrazid ein kennzeichnendes Verfahren?

Angew. Chem. 1941, 213 - 215.

KUNEC-VAJIC, E., und K. WEBER:

Effect of Pilocarpine on the Chemiluminescence of Luminol.

Croatica Chem. Acta 37, 211 (1965).

LOMME:

Zit. nach DRUCKREY und RICHTER.

MATKOVIĆ, J., K. WEBER und D. FLIES:

Über die hemmende Wirkung von Oximen auf die Chemilumineszenz
des Luminols.

Arch. Hig. Rada 11, 177 (1960).

MUELLER, B.:

Lehrbuch der gerichtlichen Medizin.

Springer-Verlag, Berlin-Göttingen, Heidelberg 1953.

SCHWERD, W.:

Der rote Blutfarbstoff und seine wichtigsten Derivate.

Verlag Max Schmidt-Römhild, Lübeck 1962.

SPECHT, W.:

Die Chemilumineszenz des Hämins, ein Hilfsmittel zur Auffindung
und Erkennung forensisch wichtiger Blutspuren.

Dtsch. Z. gerichtl. Med. 28, 225 (1937).

WEBER, K.:

Über die Wirkung von Fremdstoffen auf die Lumineszenz des Luzigenins.

Z. physik. Chem. 50, 100 (1941).

WEBER, K., Lj. HUIĆ und M. MRAZOVIĆ:

Die katalytische Wirkung des Isopestox auf die Chemilumineszenz des Luminols (Kroatisch).

Arh. Hig. Rada 9, 325 (1958).

WEBER, K., und J. MATKOVIĆ:

Die Bestimmung des Tabuns mit Hilfe der Chemilumineszenz des Luzigenins.

Arch. Toxikol. 21, 38 (1965).

WEHRSCHÜTZ, E., und W. PREIDLER:

Zur Brauchbarkeit der Wasserstoffperoxyd- und Lumineszenzprobe.
Kriminalistik 17, 468 (1963).

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. Emil Weinig bedanken, der mir die Einrichtungen und Möglichkeiten des Instituts für gerichtliche Medizin und Kriminalistik der Universität Erlangen-Nürnberg zugänglich machte, die ich für eine erfolgreiche Durchführung meiner Untersuchungen benötigte.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Priv.-Doz. Dr. L. Lautenbach für die Überlassung des Themas und die gewährte wertvolle Unterstützung.

Weiterhin gilt mein Dank Fräulein A. Müller, sowie den Herren O. Opitz und B. Merklein, die mir bei meiner Arbeit freundliche Hilfe gewährten.

LEBENS LAUF

Als Sohn des Medizinaldirektors Dr. Karl Walz und seiner Ehefrau Renate, geb. Kimberger, wurde ich am 28. Juni 1941 in Erlangen geboren. Von 1947 bis 1952 besuchte ich in Erlangen die Volksschule, anschließend trat ich in das Humanistische Gymnasium in Erlangen ein. 1961 legte ich in Forchheim am Humanistischen Gymnasium die Reifeprüfung ab. Im gleichen Jahr begann ich an der Universität Erlangen-Nürnberg mit dem Studium der Humanmedizin. Hier bestand ich im Wintersemester 1964/65 die ärztliche Vorprüfung. Am 26. September 1968 schloß ich mein Studium an der hiesigen Universität mit dem medizinischen Staatsexamen ab.



